

b3

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 novembre 2003 (27.11.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/097708 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C08F 236/04, 4/54, 36/04

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP03/04314

(22) Date de dépôt international : 25 avril 2003 (25.04.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0206244

16 mai 2002 (16.05.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf CA, MX, US) :
SOCIÉTÉ DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH];
10 et 12, route Louis-Braille, CH-1763 Granges-Paccot (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **LAUBRY, Philippe** [FR/US]; 106 Collier Lane, Greer, SC 29650 (US). **BARBOTIN, Fanny** [FR/FR]; 56, boulevard Aristide Briand, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).

(74) Mandataire : **BOLINCHES, Michel**; M.F.P.Michelin, SGD/LG/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: CATALYTIC SYSTEM FOR PREPARING POLYBUTADIENES AND PREPARATION METHOD

(54) Titre : SYSTÈME CATALYTIQUE POUR PRÉPARER DES POLYBUTADIENES ET PROCÉDE DE PRÉPARATION

(57) Abstract: The invention concerns a catalytic system used for preparing polybutadienes by polymerization, a method for preparing said catalytic system and a method for preparing polybutadienes using said catalytic system. The inventive catalytic system is based on at least: a conjugated diene monomer, a salt of one or more rare earth metals of an organic phosphoric acid, said salt being suspended in at least a saturated inert hydrocarbon solvent of aliphatic or alicyclic type, an alkylating agent consisting of an alkylaluminium of formula AlR_3 or $HalR_2$, the mol ratio (alkylating agent/ rare earth salt) being greater than 5, and a halogen donor belonging to the family of alkylaluminium halides other than alkylaluminium sesquihalides, and in accordance with the invention, said catalytic system comprises said rare earth metal(s) in a concentration not less than 0.005 mole/l.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un système catalytique utilisable pour préparer par polymérisation des polybutadiènes, un procédé de préparation dudit système catalytique et un procédé de préparation de polybutadiènes au moyen de ce système catalytique. Un système catalytique selon l'invention est à base d'au moins: - un monomère diène conjugué, - un sel d'un ou plusieurs métaux de terre rare d'un acide phosphorique organique, ledit sel étant en suspension dans au moins un solvant hydrocarboné inerte et saturé de type aliphatique ou alicyclique, - un agent d'alkylation constitué d'un alkylaluminium de formule AlR_3 ou $HalR_2$, le rapport molaire (agent d'alkylation / sel de terre(s) rare(s)) étant supérieur à 5, et - un donneur d'halogène qui appartient à la famille des halogénures d'alkylaluminium à l'exclusion des sesquihalogénures d'alkylaluminium, et, selon l'invention, ledit système catalytique comprend ledit métal ou lesdits métaux de terre rare selon une concentration égale ou supérieure à 0,005 mol/l.

WO 03/097708 A1

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F236/04

C08F 4/54

C08F 36/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03809547.5

[43] 公开日 2005 年 8 月 3 日

[11] 公开号 CN 1649919A

[22] 申请日 2003.4.25 [21] 申请号 03809547.5

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 16 [33] FR [31] 0206244

[86] 国际申请 PCT/EP2003/004314 2003.4.25

[87] 国际公布 WO2003/097708 法 2003.11.27

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.28

[71] 申请人 米其林技术公司

地址 法国克莱蒙 - 费朗

共同申请人 米其林研究和技术股份有限公司

[72] 发明人 P·洛布里 F·巴博坦

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 程 伟

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 制造聚丁二烯的催化体系及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及可用于通过聚合来制备聚丁二烯的催化体系，涉及所述催化体系的制备方法和涉及通过此催化体系制备聚丁二烯的方法。根据本发明的催化体系基于至少如下物质：共轭二烯烃单体，一种或多种稀土金属的有机磷酸盐，所述盐是在至少一种惰性、饱和及脂族或脂环族烃溶剂的悬浮液中，由通式 AlR_3 或 HAlR_2 的烷基铝组成的烷基化剂，“烷基化剂：稀土盐”摩尔比大于 5，和除倍半卤化烷基铝以外属于卤化烷基铝族的卤素给体，和根据本发明，所述催化体系包括浓度等于或大于 0.005mol/l 的所述稀土金属。

- 1.一种可用于由聚合制备聚丁二烯的催化体系，基于至少如下物质：
-共轭二烯烃单体，
5 -一种或多种稀土金属的有机磷酸盐，所述盐是在至少一种惰性、
饱和及脂肪族或脂环族烃溶剂的悬浮液中，
-由通式 AlR_3 或 $HAIR_2$ 的烷基铝组成的烷基化剂，“烷基化剂:稀土
盐”摩尔比大于 5，和
-除倍半卤化烷基铝以外属于卤化烷基铝族的卤素给体，
10 其特征在于所述催化体系包括浓度等于或大于 0.005mol/l 的所述
稀土金属。
- 2.根据权利要求 1 的催化体系，其特征在于其包括浓度为
 0.010mol/l - 0.060mol/l 的所述稀土金属。
- 15 3.根据前述权利要求任一所述的催化体系，其特征在于所述盐是稀土三
[双(2-乙基己基)磷酸盐]。
- 4.根据前述权利要求任一所述的催化体系，其特征在于所述盐是三[双
20 (2-乙基己基)磷酸]钼。
- 5.根据前述权利要求任一所述的催化体系，其特征在于所述“烷基化剂:
稀土盐”摩尔比严格地为 5-10。
- 25 6.根据前述权利要求任一所述的催化体系，其特征在于“卤素给体:盐”
摩尔比显示为 2-3.5 的数值。
- 7.根据前述权利要求任一所述的催化体系，其特征在于“共轭二烯烃单
体:盐”的摩尔比显示为 15-70 的数值。
- 30 8.根据前述权利要求任一所述的催化体系，其特征在于所述共轭二烯烃

单体是丁二烯。

9.根据前述权利要求任一所述的催化体系,其特征在于所述卤素给体是单卤化烷基铝。

5

10.根据权利要求9的催化体系,其特征在于所述卤素给体是氯化二烷基铝。

11.根据权利要求10的催化体系,其特征在于所述烷基化剂是氢化二异丁基铝。

10

12.一种制备根据前述权利要求任一所述的催化体系的方法,其特征在于它包括如下步骤:

-在第一个非必要步骤中,生产所述稀土盐在所述溶剂中的悬浮液,

15

-在第二步骤中,向在第一步骤中获得的悬浮液中加入所述共轭二烯烃单体或者,在其中不进行第一步骤的情况下,在所述共轭二烯烃单体以外还将所述溶剂加入到所述盐中,

-在第三步骤中,向在所述第二步骤结束时获得的悬浮液中加入所述烷基化剂以获得烷基化盐,和

20

-在第四步骤中,向所述烷基化盐中加入所述卤素给体。

13.一种聚丁二烯制备方法,其特征在于它由如下操作组成:在惰性烃溶剂中在丁二烯存在下使根据权利要求1-11任一所述的催化体系发生反应,使得获得的聚丁二烯由尺寸排阻色谱测量的多分散性指数 I_p 小于2.1。

25

14.根据权利要求13的聚丁二烯制备方法,其特征在于所述聚丁二烯此外在100℃下根据标准ASTM D 1646测量的门尼粘度 $ML(1+4)$ 等于或大于40。

制备聚丁二烯的催化体系及其制备方法

5

本发明涉及可用于通过聚合制备聚丁二烯的催化体系，涉及所述催化体系的制备方法和涉及通过此催化体系制备聚丁二烯的方法。

10 对于丁二烯的聚合，从 US 专利说明书 US-A-3,794,604 已知(参见实施方案的实施例)在共轭二烯烃单体的存在下使用“预形成”类型的催化体系，该催化体系包括：

- 作为共轭二烯烃单体的丁二烯或异戊二烯，
- 作为苯中溶液中的稀土盐的辛酸铈；
- 15 -作为烷基化剂的氢化二异丁基铝，“烷基化剂:稀土盐”摩尔比基本等于 20，和
- 作为卤化烷基铝的二氯化乙基铝。

日本专利说明书 JP-A-60/23406 也描述了在丁二烯存在下“预形成”类型的催化体系，该体系具体地希望被用于丁二烯的聚合。此文献的

20 催化体系包括：

- 作为共轭二烯烃单体的丁二烯，
- 在正己烷或环己烷中溶液中的三价或五价有机磷酸稀土盐，
- 由通式 $\text{Al}(\text{R}^5)_{3-n}\text{H}_n$ 的烷基铝组成的烷基化剂，其中 n 的数值为 0、1 或 2 和 R^5 是包括 1-8 个碳原子的烃，和
- 25 -属于较好地同等如下物质族的卤化路易斯酸：门捷列夫周期表 IIIa、Iva 或 Va 族元素单卤化物、倍半卤化物和低聚卤化物或者有机金属烷基铝卤化物。

事实上在此文献实施方案的所有实施例中，有效使用的卤化路易斯酸是倍半氯化烷基铝和，在这些实施例中，相应的催化体系包括

30 度基本为 0.0002mol/l-0.016mol/l 的所述稀土(参见实施例 23,其中稀土的预测浓度为 0.015-0.016mol/l)。

在实施方案的其它实施例(实施例 10 和 19)中, 卤化路易斯酸是氯化二乙基铝或溴化乙基铝, 而相应的催化体系则包括特别降低浓度为 0.0002mol/l 的所述稀土。

至于有效用于实施方案这些实施例的“烷基化剂:稀土盐”摩尔比, 它们为 10-30。

在此专利说明书 JP-A-60/23406 中测试的所有催化体系的一个主要缺点在于如下事实: 通过这些催化体系获得的聚丁二烯没有一个具有小于 2.1 的多分散性指数和在 100°C 下至少等于 40 的门尼粘度 ML(1+4) 两者。结果是, 这些聚丁二烯不适用于轮胎胎面。

该文献 JP-A-60/23406 的催化体系的另一个缺点是获得的聚丁二烯的微结构特征没有再现性, 特别是对于顺-1,4 键含量, 其在实施方案的实施例中可在 89%-99% 之间明显变化。

申请人意想不到地发现至少基于如下物质的“预形成”类型催化体系:

- 共轭二烯烃单体,

- 一种或多种稀土金属(门捷列夫周期表中原子数为 57-71 的金属)的有机磷酸盐, 所述盐是在至少一种惰性、饱和及脂肪族或脂环族烃溶剂的悬浮液中, 和此催化体系包括浓度等于或大于 0.005mol/l 的稀土金属,

- 由通式 AlR_3 或 $HAIR_2$ 的烷基铝组成的烷基化剂, “烷基化剂:稀土盐”摩尔比大于 5, 和

- 除倍半卤化烷基铝以外属于卤化烷基铝族的卤素给体,

使得可以通过得到如下聚丁二烯而克服上述缺点, 该聚丁二烯一方面由尺寸排阻色谱的“SEC”技术(参见所附的附录 2)测量的多分散性指数小于 2.1, 且另一方面, 在 100°C 下根据标准 ASTM D 1646 测量的门尼粘度 ML(1+4)可以等于或大于 40。这些结合的特性使通过根据本发明的催化体系获得的聚丁二烯特别非常适用于轮胎胎面。

应该注意到, 倍半卤化烷基铝, 如倍半氯化乙基铝不能用于根据本发明的催化体系, 这是因为它们决不可能获得多分散性指数小于 2.1

的聚丁二烯，而无论用于这些催化体系的稀土浓度数值如何(即甚至对于所述浓度数值可能大于 0.005mol/l，例如在上述文献 JP-A-60/23406 所述实施例 23 的方式之后接近 0.016mol/l)。

也应该注意到对于卤素给体的倍半卤化烷基铝的排除是必要条件，但不是获得具有以上提及的多分散性指数和门尼粘度的聚丁二烯的充分条件。因此，此外必须的是催化体系中稀土的浓度至少等于 0.005mol/l(即比用于该文献 JP-A-60/23406 的 0.0002mol/l 该浓度大至少 25 倍的浓度)。

此外应注意到根据本发明的催化体系也使得可以获得具有如下两者的聚丁二烯，小于 2.1 的多分散性指数和小于 40，例如严格地 25-40 的在 100°C 下门尼粘度 ML(1+4)。

优选地，根据本发明的所述催化体系包括浓度为 0.010mol/l-0.060mol/l 的所述稀土金属。

应该注意到根据本发明的催化体系使得可以获得如下聚丁二烯，该聚丁二烯在 25°C 下和在甲苯中 0.1g/dl 浓度下测量的比浓对数粘度(参见测量方法的附录 3)大于 2dl/g。

也应该注意到这些催化体系使得可以获得如下聚丁二烯，该聚丁二烯具有大于 96.5% 的顺式-1,4 键的高的、可再现的含量(由近红外分析(NIR)技术测量,参见所附的附录 1)。

当然，采取用于定义催化体系组分的词语“基于”以表示这些组分的混合物和/或反应产物。

可以提及 1,3-丁二烯作为可用于“预形成”本发明催化体系的优选共轭二烯烃单体。

也可以提及 2-甲基-1,3-丁二烯(或异戊二烯)、2,3-二(C1-C5 烷基)1,3-丁二烯，例如，2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基-3-异丙基-1,3-丁二烯、苯基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯或含有 4-8 个碳原子的任何其它共轭二烯烃。

应该注意到“单体:稀土盐”摩尔比的数值可以为 15-70。

根据本发明的另一个特征，所述稀土盐由非吸湿粉末形成，该粉末具有在环境温度下轻微的附聚倾向。

根据本发明的优选实施方案，其中所述稀土盐悬浮在其中的所述

惰性烃溶剂为低分子量的脂肪族或脂环族溶剂，如环己烷、甲基环己烷、正庚烷、或这些溶剂的混合物。

甚至更优选，甲基环己烷用作惰性烃溶剂。

根据本发明的另一个实施方案，用于悬浮稀土盐的所述溶剂是如下物质的混合物：包括链烷油例如凡士林油的高分子量脂族溶剂，以及如以上提及的那些(例如环己烷或甲基环己烷)低分子量溶剂。此悬浮液随后通过在此链烷油中稀土盐的分散研磨，以获得盐的非常细和均匀的悬浮液来制备。

根据本发明的优选实施方案，所述稀土金属的三[双(2-乙基己基)磷酸盐]用作盐。

甚至更优选，所述稀土盐是三[双(2-乙基己基)磷酸]钕。

可以提及的可用于本发明催化体系的烷基化剂是烷基铝如：

-三烷基铝，例如三异丁基铝，或

-氢化二烷基铝，例如氢化二异丁基铝。

应该注意到此烷基化剂优选由氢化二异丁基铝组成。

优选地，“烷基化剂:稀土盐”摩尔比严格地为 5-30 和它例如严格地为 5-10。

优选单卤化烷基铝和，甚至更优选，氯化二乙基铝用作卤化烷基铝，该卤化烷基铝可用作根据本发明催化体系中的卤素给体。

根据本发明，应该注意到“卤素给体:稀土盐”摩尔比的数值可以为 2-3.5，且优选 2.6-3。

在本发明的特别有利的实施方案中，氢化二异丁基铝和氯化二乙基铝结合以分别用作烷基化剂和卤素给体。

通过进行如下步骤制备根据本发明的催化体系：

-在第一个非必要的溶剂化步骤中，生产所述稀土盐在所述惰性溶剂中的悬浮液，

-在第二步骤中，向在第一步骤中获得的悬浮液中加入所述共轭二烯烃单体或者，在其中不进行第一步骤的情况下，在所述共轭二烯烃单体以外还将所述溶剂加入到该盐中，

-在第三步骤中，向在所述第二步骤结束时获得的悬浮液中加入所述烷基化剂以获得烷基化盐，和

-在第四步骤中，向所述烷基化盐中加入所述卤素给体。

根据本发明的聚丁二烯制备方法由如下操作组成：在惰性烃聚合溶剂，例如环己烷中和在丁二烯存在下使所述催化体系反应，使得获得的聚丁二烯由该“SEC”技术测量的多分散性指数 I_p 小于 2.1。

5 此方法优选在 0°C-100°C 的温度下进行。

通过阅读本发明实施方案几个实施例的如下描述以更好理解本发明的上述特征，以及其它特征，通过说明和非限制性地给出该描述。

I. 本发明催化体系的制备：

10 1) 根据本发明的钕的有机磷酸盐的合成：

进行多个测试用于这些盐的合成。以下详细描述的合成方法用于每个这些测试。

1.1) 制备根据本发明催化体系 1-3 的钕磷酸盐的合成（参见以下部分

15 1.2)）：

a) 钕 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液的合成：

将 96g 的 Nd_2O_3 (由 RHODIA 销售) 称重入“高”形式的 600ml 烧杯，该 Nd_2O_3 由络合分析测定为具有 85.3% 的 Nd 含量(理论值 85.7%)，故等于 0.57mol 的 Nd。

20 加入 80ml 软化水。在通风橱中，在环境温度下缓慢加入 150ml 的 36wt% 的浓 HCl ($d=1.18$)，即 1.75mol 的 HCl (摩尔比 $\text{HCl}:\text{Nd}=1.75:0.57=3.07$)，同时采用磁力搅拌器搅拌该混合物。

反应 $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是高度放热的。

一旦加入所有的盐酸，使溶液达到沸腾同时采用磁力搅拌器搅拌，
25 以消除过量盐酸。 NdCl_3 水溶液是透明的且颜色为淡紫色。没有不溶性产物(Nd_2O_3)保留。

然后蒸发此溶液直到在烧杯中获得大约 130ml 的体积。然后高度浓缩 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶液(它在环境温度下结晶)。

然后在搅拌和在环境温度下(使用具有锚式搅拌器的电机)，将
30 NdCl_3 的浓溶液倾入包含 4500ml 软化水的 10 升桶中。

在 25°C 下测量的溶液 pH 接近 4。

然后将 1500ml 技术级丙酮加入到溶液中。没有不溶性产物保留，和获得的溶液颜色为粉红色。

b) 通式 $[\text{RO}]_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$ (R=2-乙基己基)的有机磷酸钠的合成

5 将 68g 或 1.70mol 的 NaOH 薄片溶于包含 1500ml 软化水的 5 升烧杯。将 554g 有机磷酸(双(2-乙基己基)磷酸,在“Aldrich”目录中以数字 23,782-5 列出), 即 1.72mol 的该酸溶于包含 500ml 丙酮的另一个 3 升烧杯。摩尔比 NaOH:有机磷酸是 1.70:1.72 或 0.99。

在环境温度下并同时采用玻璃搅拌器手动搅拌混合物, 将该有机磷酸的溶液倾入 NaOH 溶液中。反应如下:

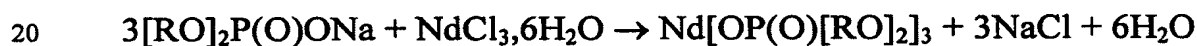


反应是轻微放热的并获得微黄色的均匀溶液。在 25℃ 下测量的溶液 pH 接近 7。

c) 通式 $[\text{RO}]_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_3\text{Nd}$ 的磷酸化钕盐的合成

15 -在环境温度下和同时剧烈搅拌混合物(具有锚式搅拌器的电机), 将在以上部分 b) 中获得的有机 Na 磷酸盐溶液倾入以上部分 a) 中获得的 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中。

非常细的白色沉淀物立即形成。在加入所有的有机 Na 磷酸盐(采用摩尔比 $[\text{RO}]_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}:\text{NdCl}_3=1.70:0.57=2.98$)以后, 将获得的混合物保持搅拌 30 分钟。反应如下:



-将获得的磷酸化钕盐回收并在装配有“短袜状件(sock)”的离心机中洗涤。

在 25℃ 下母液的 pH 为 3-4。这些母液是无色透明的。

25 将获得的盐分成两个样品, 然后通过进行下述洗涤循环三次将每个样品采用丙酮/软化水混合物洗涤, 以消除所有的氯化物。

每个洗涤循环在初始包含 2 升丙酮的 10 升塑料桶中进行。将每个样品采用丙酮使用“Ultra-Turrax”均化机均化大约 1 分钟以获得乳状溶液。

30 然后向桶中加入 4 升软化水, 然后通过相同的均化机将获得的混合物均化 3 分钟。

离心获得的混合物并在“短袜状件”中回收磷酸化钕盐。

对于最终的洗涤水,氯化物的定性分析测试是事实上阴性的(反应如下: $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 (\text{HNO}_3 \text{ 介质}) \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$)。

在烘箱中在 60°C 下,在真空下和采用空气流将以此方式洗涤的钕盐干燥大约 80 小时。

- 5 依赖于洗涤期间出现的损失,每个进行的合成测试的最终收率是 95%-98%。在每种情况下,获得大约 600g 干燥磷酸化钕盐。

由采用乙二胺四乙酸(EDTA)的络合返滴定和由电感耦合等离子体原子发射光谱(缩写为 ICP/AES)两者测定的钕质量含量基本为 12.5%-12.8%(理论含量 τ 为 13.01%,其中 $\tau = [144.24/1108.50] \times 100$,其中
10 144.24g/mol=钕的摩尔质量)。

对于这两种方法的每一种,在开放系统中的砂浴中或在密闭系统中的微波炉中进行盐的湿酸矿化之后,进行钕含量测量。

使用 EDTA 的络合返滴定包括采用钕与过量 EDTA(乙二胺四乙酸)络合的返滴定,其中在 $\text{pH}=4.6$ 下采用硫酸锌测定过量 EDTA。

- 15 使用着色指示剂并进行等当量点的光度检测。

电感耦合等离子体原子发射光谱是基于由原子发射的辐射的观察的元素分析方法,该原子在等离子体中升高到激发态。

用于钕分析的发射辐射相应于 406.109nm 和 401.225nm 的波长。

- 20 通过先前由具有已知钕含量的“对照物”钕盐校准系统而实施此光谱测定方法。

下表显示通过这两种方法获得的 Nd 含量(对每个盐样品进行的测试数目显示于括号中)。

分析的盐样品	络合滴定的百分比 Nd 含量	由 ICP/AES 的百分比 Nd 含量	在 2 种方法之间的相对偏差
磷酸盐化的 Nd 盐 [[RO] ₂ P(O)O] ₃ Nd	12.8 (9)	12.8 (3)	0%
磷酸盐化的 Nd 盐 [[RO] ₂ P(O)O] ₃ Nd	12.8 (4)	12.6 (3)	1.6%
磷酸盐化的 Nd 盐 [[RO] ₂ P(O)O] ₃ Nd	12.7 (6)	12.2 (4)	4%
磷酸盐化的 Nd 盐 [[RO] ₂ P(O)O] ₃ Nd	12.6 (6)	12.5 (4)	0.8%
乙酰丙酮 Nd “对照物”	31.7 (6)	32.4 (4)	2.2%
草酸 Nd “对照物”	37.7 (3)	38.0 (3)	0.8%

由两种方法获得的结果是可比的(相对偏差<4%)。

1.2)制备根据本发明的催化体系 4-6 和“对照”催化体系 1 和 2 的磷酸
5 钕盐的合成(参见以下部分 I.2)):

a)钕 NdCl₃·6H₂O 水溶液的合成:

将 0.864kg 的 Nd₂O₃, 或 5.10 摩尔 Nd 称重入反应器。

加入 27kg 软化水。在环境温度缓慢加入 1.35l 的 36wt%的浓 HCl(d=1.18)。

10 反应 Nd₂O₃ + 6HCl + 9H₂O → 2NdCl₃·6H₂O 是高度放热的。

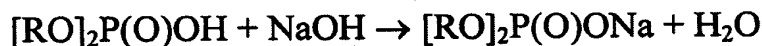
一旦加入所有的盐酸,将溶液采用搅拌达到沸腾 30 分钟,以消除过量盐酸。NdCl₃ 水溶液透明和颜色为淡紫色。没有不溶性产物(Nd₂O₃)保留。

15 通过加入 0.55l 的 2 摩尔每升氢氧化钠校正 25°C 下测量的溶液 pH。最终 pH 是 4.47。

b)通式[RO]₂P(O)ONa(R=2-乙基己基)的有机磷酸钠的合成:

将 0.612kg 或 15.3mol 的 NaOH 薄片溶于包含 24kg 软化水的反应器。将 5.028kg 有机磷酸(双(2-乙基己基)磷酸,在“Aldrich”目录中以数字 23,782-5 列出),即 15.61mol 的该酸溶于包含 9l 丙酮的另一个反应器。

在环境温度下, 将该有机磷酸的溶液倾入 NaOH 溶液中。反应如下:

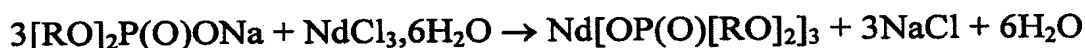


反应是轻微放热的并获得微黄色的均匀溶液。在 25°C 下测量的溶液 pH 等于 5.4。

c) 通式 $[\text{RO}]_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_3\text{Nd}$ 的磷酸化钕盐的合成

-在 36°C 的温度下并同时剧烈搅拌混合物, 将在以上部分 a) 中获得的 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液倾入在以上部分 b) 中获得的有机 Na 磷酸盐溶液中。

非常细的白色沉淀物立即形成。在加入所有的有机 Na 磷酸盐以后, 将获得的混合物保持搅拌 15 分钟:



-将获得的磷酸化钕盐由沉淀回收并采用 45 升软化水和 15 升丙酮混合物洗涤 15 分钟。然后由离心回收磷酸化钕盐。

在 25°C 下母液的 pH 为 3-4。这些母液是无色透明的。

对于最终的洗涤水, 氯化物的定性分析测试是事实上阴性的(反应如下: $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 (\text{HNO}_3 \text{ 介质}) \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$)。

在烘箱中在 60°C 下, 在真空下和采用空气流将以此方式洗涤的钕盐干燥大约 72 小时。

1.3) 用于制备根据本发明的催化体系 7 的钕磷酸盐的合成 (参见以下部分 I.2)):

a) 钕 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液的合成:

将 0.288kg 的 Nd_2O_3 , 或 1.7 摩尔 Nd 称重入反应器。

加入 9kg 软化水。在环境温度缓慢加入 0.45l 的 36wt% 的浓 HCl (d=1.18)。

反应 $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是高度放热的。

一旦加入所有的盐酸, 将溶液采用搅拌达到沸腾 30 分钟, 以消除过量盐酸。 NdCl_3 水溶液透明和颜色为淡紫色。没有不溶性产物 (Nd_2O_3)

保留。

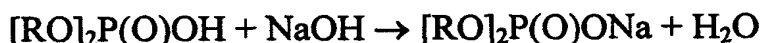
通过加入 0.2l 的 2 摩尔每升氢氧化钠以校正在 25°C 下测量的溶液

pH。最终 pH 是 3.5。

b)通式 $[\text{RO}]_2\text{P}(\text{O})\text{ONa}$ (R=2-乙基己基)的有机磷酸钠的合成:

将 0.204kg 或 5.1mol 的 NaOH 薄片溶于包含 8kg 软化水的反应器。
将 1.659kg 有机磷酸(双(2-乙基己基)磷酸,在“Aldrich”目录中以数字
5 23,782-5 列出), 即 5.15mol 的该酸溶于包含 3l 丙酮的另一个反应器。

在环境温度下, 将所述有机磷酸的溶液倾入 NaOH 溶液中。反应如下:

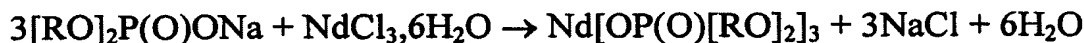


反应是轻微放热的和获得微黄色的均匀溶液。在 25℃下测量的溶
10 液 pH 等于 5。

c)通式 $[\text{RO}]_2\text{P}(\text{O})\text{O}]_3\text{Nd}$ 的磷酸化钕盐的合成

-在剧烈搅拌混合物的同时和在 35-40℃的温度下, 将在以上部分
b)中获得的有机 Na 磷酸盐溶液倾入在以上部分 a)中获得的 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
水溶液中。

15 非常细的白色沉淀物立即形成。在加入所有的有机 Na 磷酸盐以后, 将获得的混合物保持搅拌 15 分钟:



-将获得的磷酸化钕盐由沉淀回收并采用 15 升软化水和 5 升丙酮的
混合物洗涤 5 分钟。然后由离心回收磷酸化钕盐。

20 在 25℃下母液的 pH 为 3-4。这些母液是无色透明的。

对于最终的洗涤水, 氯化物的定性分析测试是事实上阴性的(反应
如下: $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 (\text{HNO}_3 \text{ 介质}) \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$)。

在烘箱中在 60℃下, 在真空下和采用空气流将以此方式洗涤的钕
盐干燥大约 72 小时。

25

2)来自这些盐的“对照”催化体系和本发明催化体系的合成:

为获得每个催化体系, 将粉末形式的相应钕盐倾入反应器, 已经
预先从该反应器除去杂质。然后将此盐进行氮气鼓泡 15 分钟。

-第一, (非必要的)溶剂化步骤:

30 将由环己烷或甲基环己烷组成的溶剂引入包含钕盐的反应器以形成凝胶, 将此溶剂和钕盐接触的时间和在其下将此溶剂和钕盐接触的

温度分别为：20-25℃温度下的 3 小时，或在 30℃下的 30min。

-第二，每个催化体系的“预形成”步骤：

然后在 30℃的温度下将丁二烯引入反应器，其加入量为所述溶剂的补充数量(在先前溶剂化的情况下溶剂的这种补充加入不是必须的)。

5 应该注意到如果不进行该第一步骤，实际上所有的溶剂必须在此第二步骤期间加入。

-第三，烷基化步骤：

然后采用大约 1M 的浓度，将氢化二异丁基铝(DiBAH)或三异丁基铝(TiBA)引入反应器作为钕盐的烷基化剂。烷基化持续 15min。烷基化
10 反应的温度是 20-25℃或等于 30℃。

-第四,卤化步骤：

然后采用大约 1M 的浓度，将氯化二乙基铝(DEAC)或倍半氯化乙基铝引入反应器作为卤素给体。将反应介质的温度调节到 60℃。

-第五,老化步骤：

15 然后通过保持 60℃的温度 120 分钟的时间，进行由此获得的混合物的老化。

最后，在氮气气氛下在冰箱中在-15℃的温度下贮存催化溶液。

获得的“对照”催化体系和根据本发明的催化体系具有相对于钕盐的如下摩尔比(丁二烯，烷基化剂和卤素给体“HD”)：

20 Nd:丁二烯:DiBAH 或 TiBA:HD=1:47 或 50:6,10,15 或 20:2.2,2.3 或 3。

下表 1 显示这些催化体系的特征，其中：

-conc.=浓度

-CH=环己烷和 MCH=甲基环己烷

25 -丁二烯:Nd=“共轭二烯烃单体:钕盐”摩尔比

-Al:Nd=“烷基化剂:钕盐”摩尔比

-HD:Nd=“卤素给体:钕盐”摩尔比

-SESQUICHL.=倍半氯化乙基铝

-DiBAH=氢化二异丁基铝，和 TiBA=三异丁基铝

30 应该注意到使用的烷基铝和卤化烷基铝的溶液是在溶剂(CH 或 MCH)中大约 1M 的浓度。

表 1:

催化 体系	最终 Nd conc. (mol/l)	溶剂化 -时间 -温度 -溶剂	预形成 丁二烯: Nd	烷基化 -试剂 -试剂浓度 (mol/l) -Al:Nd	烷基化 -时间 -温度	卤化 -使用的 HD -HD 浓度 (mol/l) -DH:Nd	老化 -时间 -温度
“对照物” 1	0.0002	30min. 30℃ MCH	50	DiBAH 0.875 10	15min. 30℃	DEAC 1.018 3	120min. 60℃
“对照物” 2	0.0201	30min. 30℃ MCH	50	DiBAH 0.885 10	15min. 30℃	SESQUICHL 0.968 1.85	120min. 60℃
本发明 1	0.0201	180min. 20-25℃ CH	47	DiBAH 1.17 10	15min. 20-25℃	DEAC 2.45 2.2	120min. 60℃
本发明 2	0.0201	180min. 20-25℃ CH	47	DiBAH 1.17 15	15min. 20-25℃	DEAC 2.45 2.2	120min. 60℃
本发明 3	0.0201	180min. 20-25℃ CH	47	DiBAH 1.17 20	15min. 20-25℃	DEAC 2.45 2.2	120min. 60℃
本发明 4	0.0201	30min. 30℃ MCH	50	DiBAH 0.885 10	15min. 30℃	DEAC 0.968 3	120min. 60℃
本发明 5	0.0201	无溶液	50	DiBAH 0.885 10	15min. 30℃	DEAC 0.968 3	120min. 60℃
本发明 6	0.0201	30min. 30℃ MCH	50	TiBA 0.778 10	15min. 30℃	DEAC 0.968 3	120min. 60℃
本发明 7	0.0200	30min. 30℃ MCH	50	DiBAH 0.947 6	15min. 30℃	DEAC 3	120min. 60℃

II.使用这些催化体系的丁二烯的聚合:

1)各种聚合的操作方法:

预先洗涤和干燥过的“Steinie”瓶用作聚合反应器。在 50℃或 60
5 °℃下并在惰性气氛(氮气)中进行丁二烯的每个聚合反应。

对于每个聚合,将环己烷引入所述瓶作为聚合溶剂,除非当使用的催化体系包括约 0.0002mol/l 非常降低浓度的钕时(在此后者的情况下,仅通过将需要聚合的丁二烯加入到催化体系而进行聚合)。然后将已经引入的此环己烷进行氮气鼓泡 10 分钟以消除杂质。

10 使用从 7 到 95 变化的“聚合溶剂(环己烷):单体(丁二烯)”质量比(该质量比以下称为“S:M”)。

依赖于进行的测试,钕催化剂基础物的数量为 60 μ mol-2453 μ mol 每 100g 丁二烯(数量在下表 2 中以 μ Mcm 说明)。

甲醇(1mol)或乙酰丙酮(过量使用)用于停止聚合反应。

15 N-1,3-二甲基丁基-N'-苯基-对苯二胺(6PPD)用作通过“对照”催化体系和根据本发明的催化体系 4-7 获得的聚合物溶液的保护剂(以 0.2g 每 100g 弹性体的质量),而保护剂“AO2246”用于(以 1ml 的 100g/l 甲苯溶液的体积)通过根据本发明的其它催化体系 1-3 获得的聚合物溶液。

20 然后在 tamolate 钙存在下由蒸汽汽提和在辊筒上在 100℃下干燥或在烘箱中在 60℃下在真空中采用轻微氮气流干燥,或通过在氮气下在 50℃下建立真空的脱挥发份,从这样获得的聚合物溶液萃取聚丁二烯。

2)通过这些催化体系进行的聚合反应的详细情况:

25 下表 2 显示进行的每个聚合反应的特征,特别是在如下方面:

-使用的钕催化基础物的数量(以 μ Mcm 计的 Nd,即微摩尔每 100g 要聚合的丁二烯单体),

-以分钟确定的作为反应时间函数的要聚合丁二烯的转化率(以%计)(用于描述聚合动力学),

30 -S:M 质量比(环己烷溶剂:要聚合的丁二烯单体)和聚合温度 T。

此表 2 也显示获得的聚丁二烯的特性,特别是在如下方面:

-在 25℃下根据所附附录 3 描述的方法测量的, 在甲苯中 0.1g/dl 下的比浓对数粘度 η_{inh} , 在 100℃下根据 ASTM 标准 D 1646 测量的门尼粘度 ML(1+4),

- 5 -由尺寸排阻色谱(SEC)测量的多分散性指数 I_p , 参见附录 2,部分 c1)关于在测试 T1、T1'、T1''、T2、T2'、T2''、I4、I5、I6 中获得的聚丁二烯的分析, 和参见附录 2,部分 c2)关于在其它测试 I1、I2、I3 和 I7 中获得的聚丁二烯的分析,

-由近红外分析(NIR)测量的, 顺式-1,4-键, 反式键和 1,2 键的含量, 参见附录 1。

表 2:

测试	催化体系	Nd 数量 (μmol)	比例 S:M 和 T(°C)	反应时间 (min)	转化率 (%)	η_{inh} (dl/g)	门尼 ML (1+4) 100°C	Ip	顺式 -1,4 单元 (%)	反式 单元 (%)	1,2 单元 (%)
T1	“对照物”1	2453	94 50°C	70	99	2.27	未测量	27.44	94.5	4.2	1.3
T1'	“对照物”1	2044	79 50°C	120	100	2.64	未测量	21.70	95.3	3.7	1.0
T1''	“对照物”1	1531	59 50°C	180	100	3.41	21	>25	96.0	2.9	1.1
T2	“对照物”2	247	9.8 50°C	390	86	2.15	未测量	2.72	99.1	0.8	0.1
T2'	“对照物”2	309	9.8 50°C	390	97	1.96	未测量	2.76			
T2''	“对照物”2	618	9.8 50°C	170	100	1.22	未测量	2.71			
I1	本发明 1	130	7 60°C	20	80	2.37		1.77	98	1	1
I2	本发明 2	80	7 60°C	35	83	2.53		1.56	98	1	1
I3	本发明 3	60	7 60°C	40	81	2.62		1.75	98	1	1
I4	本发明 4	155	9.8 50°C	120	100	2.67	未测量	1.95			
I4'	本发明 4	155	10.4 50°C	150	100	2.53	47	1.88	97.6	2.4	0
I4''	本发明 4	184	10.4 50°C	150	100	2.37	41	1.91	97.1	2.9	0
I5	本发明 5	155	9.3 50°C	90	100	2.43	未测量	1.84	96.8	3.2	0
I6	本发明 6	618	9.3 50°C	5	100	2.85	未测量	2.05	96.9	3.1	0
I7	本发明 7	280	7.2 50°C	16	97	2.50	未测量	1.56	97.3	2.4	0.3

这些测试的结果总体显示根据本发明的催化体系 1-7, 该催化体系一方面的特征在于它们包括作为卤素给体的卤化烷基铝, 该卤化烷基铝不是倍半卤化物, 另一方面, 稀土浓度大于 0.005mol/l (大约 0.02mol/l), 使得能够获得聚丁二烯, 所获得的聚丁二烯的多分散性指数小于 2.1 和同时门尼粘度大于 40, 这使得它们特别非常适用于轮胎胎面。

更精确地, “对照物”测试 T1、T1'、T1"显示 “对照”催化体系 1, 它的特征在于它包括单卤化烷基铝作为卤素给体和钕浓度小于 0.005mol/l (大约 0.0002mol/l), 导致获得的聚丁二烯的多分散性指数 I_p 大于 20, 该数值是本发明范围内是不可接受的, 且即使当聚合条件(特别地每 100g 丁二烯的钕数量) 在极大范围内变化时也是如此。此外, 获得的门尼粘度(参见测试 T1"中 41 的数值)更小于需要的最小数值 40。

“对照物”测试 T2、T2'、T2"显示 “对照”催化体系 2, 它包括倍半卤化烷基铝作为卤素给体和根据本发明的钕浓度大于 0.005mol/l (大约 0.020mol/l), 然而导致获得的聚丁二烯的多分散性指数 I_p 大于 2.70, 该数值在本发明范围内太高, 且即使当聚合条件(特别地每 100g 丁二烯的钕数量) 在极大范围内变化时也是如此。

根据本发明的测试 I1、I2 和 I3 显示本发明的催化体系 1、2 和 3, 该催化体系包括采用在甲基环己烷中的溶剂化, 单卤化烷基铝(DEAC) 作为卤素给体和钕浓度大约为 0.020mol/l 及 “烷基化剂 DiBAH:Nd”摩尔比分别等于 10、15 或 20, 导致获得的聚丁二烯每个的多分散性指数远远小于 2.1。

根据本发明的测试 I4、I4'和 I4"显示本发明的催化体系 4, 该催化体系包括采用在环己烷中的溶剂化, 将所述 DEAC 作为卤素给体和钕浓度大约为 0.020mol/l 及 “烷基化剂 DiBAH:Nd”摩尔比等于 10, 导致获得的聚丁二烯每个的多分散性指数小于 2.1 且同时门尼粘度大于 40(参见测试 I4'和 I4"中的 41 和 47 数值), 且即使当聚合条件(特别地每 100g 丁二烯的钕数量)在极大范围内变化时也是如此。

根据本发明的测试 I5 显示本发明的催化体系 5, 该催化体系包括没有进行任何溶剂化, 将所述 DEAC 作为卤素给体和钕浓度大约为 0.020mol/l 及 “烷基化剂 DiBAH:Nd”摩尔比等于 10, 导致获得的聚丁

二烯每个的多分散性指数小于 2.1。

根据本发明的测试 I6 显示本发明的催化体系 6, 该催化体系包括在甲基环己烷中的溶剂化, 将所述 DEAC 作为卤素给体, 三异丁基铝 (TiBA) 作为烷基化剂以代替 DiBAH, 和钕浓度大约为 0.020mol/l 及“烷基化剂 TiBA:Nd”摩尔比等于 10, 同样导致获得的聚丁二烯每个的多分散性指数小于 2.1。

根据本发明的测试 I7 显示本发明的催化体系 7, 该催化体系包括在甲基环己烷中的溶剂化, 将所述 DEAC 作为卤素给体, DiBAH 作为烷基化剂和钕浓度大约为 0.020mol/l 及“烷基化剂 DiBAH:Nd”摩尔比为 5-10(等于 6), 也导致获得的聚丁二烯每个的多分散性指数非常小于 2.1。

应该注意到尽管事实上没有测量它们, 通过本发明催化体系 1、2、3、5、6 和 7 获得的聚丁二烯在 100°C 下的门尼粘度 ML(1+4)可以预测为大于 40 的数值, 就象相对于该催化体系 4 的测试 I4'和 I4”, 此预测考虑了比浓对数粘度(以 dl/g 计)和多分散性指数的相应数值。

也应该注意到通过本发明催化体系 I1-I7 获得的聚丁二烯具有至少等于 96.8%的高的、可再现的顺式-1,4 键含量, 该含量由近红外分析 (NIR)的技术测量。

附录 1:获得的聚丁二烯微结构的测定

使用“近红外”(NIR)分析。这是使用“对照”弹性体的间接方法, 该弹性体的微结构已经由 ^{13}C NMR 测量。利用在弹性体中单体分布和弹性体 NIR 光谱范围之间起作用的定量关系(Beer-Lambert 定律)。在两个阶段中进行此方法:

1)校准:

-获得“对照”弹性体各自的光谱。

-构造数字模型, 该模型使用 PLS(部分最小二乘法)将微结构与给定的光谱关联, 该模型基于光谱数据的因素分析。如下两个文献提供数据分析的此“多变量”方法理论和实施的完全描述:

(1)P.GELADI 和 B.R.KOWALSKI

“Partial Least Squares regression: a tutorial”(“部分最小二乘法回归:

教程”) ,

Analytica Chimica Acta, vol.185,1-17(1986)。

(2)M.TENENHAUS

“La regression PLS-Theorie et pratique”

5 巴黎,Editions Technip(1998)。

2)测量:

-记录样品的光谱。

-计算微结构。

10 附录 2:

通过尺寸排阻色谱(SEC)获得的聚丁二烯分子量分布的测定

a)测量原理:

SEC(尺寸排阻色谱)使得可以物理上由于大分子的尺寸而在由多孔固定相填充的柱子中分离所述大分子。由它们的流体力学体积分离
15 大分子, 体积最大的最先洗脱。

尽管不是绝对方法, SEC 使得能够评定聚合物的分子量分布。在市售标准物的基础上, 可以测定各种数均(Mn)和重均(Mw)分子量和计算多分散性指数($IP=Mw/Mn$)。

b)聚合物的制备:

20 在分析之前对聚合物样品没有特别的处理。在大约 1g/l 的浓度下将它简单地在四氢呋喃中溶解。

c)SEC 分析:

情况 c1): 使用的设备是“WATERS Alliance”色谱。洗脱溶剂是四氢呋喃, 流量是 1ml/min, 系统温度是 35℃和分析持续时间是 90min。
25 使用一套商品名“STYRAGEL HT6E”的两个柱子。

注射的聚合物样品溶液体积是 100μl。检测器是“WATERS 2140”差示折射计和色谱数据处理软件是“WATERS MILLENNIUM”系统。

情况 c2): 使用的设备是“WATERS 型号 150C”色谱。洗脱溶剂是四氢呋喃, 流量是 0.7ml/min, 系统温度是 35℃和分析持续时间是
30 90min。使用一套四个串联的柱子, 柱子的商品名为“SHODEX KS807”,
“WATERS 类型 STYRAGEL HMW7”和两个“WATERS STYRAGEL

HMW6E”。

注射的聚合物样品溶液体积是 100 μ l。检测器是“WATERS 型号 R132X”差示折射计和色谱数据处理软件是“WATERS MILLENNIUM”系统(3.00 版)。

5

附录 3:

从干燥聚合物溶液开始, 在甲苯中 0.1g/dl 聚合物溶液在 25℃下比浓对数粘度的测定

原理:

10 在毛细管中, 通过测量聚合物溶液的流出速率 t 和甲苯的流出速率 t_0 确定比浓对数粘度。

方法分成 3 个主要步骤:

→ 步骤 No.1: 在甲苯中 0.1g/dl 测量溶液的制备;

15 → 步骤 No.2: 在“乌氏”毛细管中在 25℃下, 聚合物溶液流出速率 t 和甲苯流出速率 t_0 的测量。

→ 步骤 No.3: 比浓对数粘度的计算。

步骤 No.1-得自干燥聚合物的测量溶液的制备:

20 将 0.1g 干燥聚合物(使用刻度间隔 $e=0.1$ mg 的精密天平)和 100ml 纯度大于 99.5%的甲苯引入洗涤过的 250ml 瓶子, 将该瓶子放入 140℃烘箱中至少 10 小时。

将瓶子放置在震动设备上 90 分钟(或者如果聚合物不溶解则甚至更长)。

25 步骤 No.2-在 25℃下甲苯流出速率 t_0 和聚合物溶液流出速率 t 的测量:

1. 设备:

-1 个含有控制到 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 的恒温浴, 并装配有运行水冷却系统的罐。罐由 1/4 的运行水和 3/4 的软化水填充。

30 -1 个类型为“PROLABO”, 放入恒温控制浴中, 不确定度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 的酒精温度计。

-1 个希望在恒温控制浴中以垂直位置放置的“乌氏”粘度计管。

使用的管特征:

-毛细管的直径:0.46mm;

-容积:18-22ml。

2.甲苯流出速率 t_0 的测量:

- 5 -通过采用甲苯洗涤而清洗管子;
-引入测量所必须的数量的甲苯(纯度大于 99.5%);
-检查恒温控制浴是在 25℃;
-测定流量 t_0 。

3.聚合物溶液流出速率 t 的测量:

- 10 -通过采用甲苯洗涤而清洗管子;
-引入测量所必须数量的聚合物溶液;
-检查恒温控制浴是在 25℃;
-测定流量 t 。

15 步骤 No.3-比浓对数粘度的计算:

由如下公式获得比浓对数粘度:

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \left[\frac{(t)}{(t_0)} \right]$$

其中

- 20 C: 以 g/dl 计的甲苯中聚合物溶液的浓度;
t: 以秒计的甲苯中聚合物溶液流出速率;
t₀: 以秒计的甲苯流出速率;
η_{inh}: 以 g/dl 表达的比浓对数粘度。